

Attorney Docket # 502902-168

Express Mail #EV410260519US
Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Manfred KOBUSCH

Serial No.: n/a

Filed: concurrently

For: Coated Phosphor, Light-Emitting Device
having such a Phosphor, and a Method for
Producing it

LETTER TRANSMITTING PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop **Patent Application**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SIR:

In order to complete the claim to priority in the above-identified application under 35 U.S.C. §119, enclosed herewith is the certified documentation as follows:

Application No. **103 07 282.9**, filed on February 20, 2003, in Germany, upon which the priority claim is based.

Respectfully submitted,
COHEN, PONTANI, LIEBERMAN & PAVANE

By Thomas Langer
Thomas Langer
Reg. No. 27,264
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, New York 10176
(212) 687-2770

Dated: February 5, 2004



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 07 282.9

Anmeldetag: 20. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Osram Opto Semiconductors GmbH, Regensburg/DE

Bezeichnung: Beschichteter Leuchtstoff, lichtemittierende Vorrichtung mit derartigem Leuchtstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

IPC: C 09 KI, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Scholz

Titel:

Titel: Beschichteter Leuchtstoff, lichtemittierende Vorrichtung mit derartigem Leuchtstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf einen beschichteten Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um einen Leuchtstoff zur Anwendung in hochbelasteter Umgebung, insbesondere in einer LED oder Lampe. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf eine lichtemittierende Vorrichtung,
5 die diesen Leuchtstoff beinhaltet und auf ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Stand der Technik

Aus der EP 1 199 757 ist bereits ein beschichteter Leuchtstoff bekannt, bei der eine LED und eine Leuchtstoffschicht aus beschichteten Partikeln verwendet werden. Es sind dort mehrere Wege zur Herstellung des beschichteten Leuchtstoffs beschrieben, dabei handelt es sich jedoch ausschließlich um Verfahren, die auf nasschemischer Fällung oder auch CVD basieren. Insbesondere ist auch eine Beschichtung mit glasartigen Substanzen, Borosilicat, Phosphosilicat und Alkalisilikat, angegeben.
10 Die Herstellung der Schichten erfolgt über eine kolloidale Lösung eines Silicats, beispielsweise eines Kaliumsilicats oder Natriumsilicats, in eine Ammoniumhydroxidlösung. Die Beschichtung kann außerdem SiO₂ enthalten. Dafür wird in die Lösung
15 noch eine ethanolische Lösung von Tetraethylorthosilicat gegeben. Für eine Beschichtung mit SiO₂ allein wird eine Lösung von monomerem hydrolyisierbarem Kie-selsäureesters wie Tetraethylorthosilicat verwendet.

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren für die Herstellung von beschichtetem Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen,
20 so dass der Leuchtstoff sowohl gegen Degradation bei der Verarbeitung des Leuchtstoffs als auch beim Betrieb einer Vorrichtung, die den Leuchtstoff enthält,

stabilisiert ist. Eine weitere Aufgabe ist es, einen Leuchtstoff bereitzustellen, der ein für die weitere Verarbeitung geeignetes Dispergierverhalten erhält und für die Beschichtung in CVD-Verfahren ein geeignetes Fließverhalten und Schutz für die dabei verwendeten Atmosphären zeigt.

- 5 Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Die vorgeschlagene Stabilisierung erleichtert das Einbringen des Leuchtstoffs in die Vorrichtung. Hinzu kommt, dass damit ein Mittel gegeben ist, um den Brechungsindex des Leuchtstoffs gezielt zu steuern und an seine Umgebung, beispielsweise ein Harz, anzupassen. Die Grundidee ist, die einzelnen Leuchtstoffpartikel mit einer dicht schließenden Glasschicht (Barrierschicht) zu umhüllen, die gleichzeitig hydrophobe Eigenschaften aufweist. Ein einfaches Silikatglas als Beschichtung erzeugt keine Hydrophobierung.

- 15 Übliche bisherige Methoden zur Aufbringung der Schutzschichten auf die Oberfläche der Leuchtstoffpartikel verwendeten nasschemische Fällungen oder auch CVD. Diese Verfahren sind nur mit hohem Aufwand zu realisieren und teuer. Zudem können viele Leuchtstoffe durch diese Verfahren nicht geschützt werden, weil sie nicht stabil genug sind gegenüber einem chemischen Verfahren, oder der dazu notwendigen thermischen Behandlung, oder auch weil sie aufgrund ihrer Korngröße, -form oder -Verteilung nicht für ein Fließbettverfahren geeignet sind. Gängige Verfahren eines Coatings bestehen in der Auffällung von Precursoren inerter Schichten. Nachteilig ist dabei meist die nur teilweise Belegung der Oberfläche und das Arbeiten in der wässrigen Lösung. Andererseits erfolgt das Coaten mittels CVD unter Anwendung hoher Temperaturen, da dadurch eine Zersetzung der Coatingsubstanzen bewirkt werden muss.

- Die Erfindung verleiht vielen neuartigen Leuchtstoffen, insbesondere für die Anwendung bei LEDs, eine verbesserte Beständigkeit. Beispielsweise lassen sich Chlorosilikate und Thiogallate damit stabilisieren. Im Zusammenwirken von Feuchtigkeit und Temperatur treten sonst eine Abnahme der Helligkeit und etwaige Verschiebungen des Farborts auf. Ursache ist dabei die Hydrolyse des Wirtsgitters der Leuchtstoffe durch eindiffundierende Feuchtigkeit.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung der beschichteten Leuchtstoffkörner durch eine Gel-Technik mit anschließender Verglasung. Dabei wird das einzelne Leuchtstoffkorn zunächst mit einem Organosilanol oder einem Gemisch mehrerer Organosilanole belegt, das in organischen Lösungsmitteln gelöst ist. Das Organosilanol hat
5 die allgemeine Formel $R-Si(OH)_3$. R- kann dabei ein organischer Rest aus der Gruppe der Aliphaten, Aromaten oder Cycloaliphaten bzw. Heterocyclen sein. Aliphatische, cycloaliphatische und heterocyclische Reste können dabei auch Mehrfachbindungen enthalten. Die erzeugte Gelschicht wird nach Trocknung zu Polyorganokieselsäure $(RSiO_{1,5})_n$ verglast. Die Organokieselsäure ist mit dem dreidimensionalen $SiO_{1,5}$ -Netzwerk über endständige OH-Gruppen chemisch an das Leuchtstoffkorn gebunden. Die nach außen bzw. nach oben ragenden hydrophoben organischen Reste verleihen der Kornoberfläche hydrophobe Eigenschaften. Diese
10 Schicht aus Polyorganokieselsäure ist also mittels chemischer Bindungen mit der Oberfläche des Leuchtstoffkorns verknüpft.

Beispielsweise wird das Leuchtstoffkorn mit organisch gelöster Methylkieselsäure $MeSi(OH)_3$ in Gelform belegt und dieses nach Trocknung mittels eines thermischen Verfahrensschritts bei etwa 350 °C zu Polykieselsäure $(MeSiO_{1,5})_n$ verglast. Die Methylkieselsäure ist mit dem dreidimensionalen $SiO_{1,5}$ -Netzwerk über endständige OH-Gruppen an das Leuchtstoffkorn gebunden. Die nach außen bzw. nach oben
15 ragenden hydrophoben Methylgruppen verleihen der Kornoberfläche hydrophobe Eigenschaften.
20

Die damit gebildeten Schichten sind homogen und zeigen eine in etwa konstante Schichtdicke mit geringer Variation der Schichtdicke.

Das vorgestellte Verfahren besteht in einer Verglasung der Oberfläche mittels Methylkieselsäure in organischen Lösungsmitteln und bei niedrigen Reaktionstemperaturen. Dabei wird die Oberfläche gleichzeitig hydrophobiert. Eine geeignete Coating-Substanz ist beispielsweise Methylkieselsäure, wie insbesondere unter dem technischen Namen Spin-on-glass (SOG) bekannt. Es wird bisher in der Halbleitertechnologie zur Nivellierung von Topographieunterschieden auf Siliziumwafern eingesetzt.
25
30 Dabei entstehen stabile, zusammenhängende, transparente Glasschichten.

Damit ergeben sich geeignete Schutzschichten auf der Partikeloberfläche der Leuchtstoffe um den Feuchtigkeitseintritt zu verringern. Die Aufbringung kann nach folgendem Verfahren erfolgen:

- 5 g des Leuchtstoffpulvers werden in einem Rundkolben mit 20 ml Ethanol versetzt und 5 g SOG zugegeben. Diese Lösung wird, evtl. unter Zusatz von Mahlkugeln, im Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck und bei 40 °C in ca. 30 min eingedampft bis die leichtflüchtigen Anteile abdestilliert sind. Dann wird noch eine Stunde bei 50 mbar und 80 °C Wasserbadtemperatur weiter destilliert um den größten Teil der hochsiedenden Anteile zu entfernen. Dabei löst sich das Pulver in makroskopischen Aggregaten vom Verdampfergefäß ab. Diese Aggregate werden mit ca. 1 l VE-Wasser im Ultraschallbad gewaschen um die hochsiedenden wasserlöslichen Lösungsmittel zu entfernen. Anschließend wird die Substanz ca. 12 Stunden bei 150 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das getrocknete Pulver wird im Mörser zerkleinert und in einem Rohrofen unter Stickstoff bei 300 °C kondensiert. Das entstandene Pulver weist eine etwas gröbere Partikelverteilung auf als vor der Behandlung.

Alternativ kann statt Methylkieselsäure beispielsweise auch Butyl-, Ethyl- oder Propylkieselsäure verwendet werden. Als Richtschnur kann dienen, dass R im Bereich CH_3 bis C_6H_{13} liegen sollte.

- Das Aufbringen einer Schutzschicht kann durch Eindampfen von Methylkieselsäure aus ethanolischer Lösung und Kondensation zu Silikatglas bei 300 °C erfolgen.

- Die umhüllende Beschichtung bedeutet sowohl einen Schutz gegen Feuchte und andere qualitätsmindernde Einflüsse als auch eine hydrophobe Oberfläche, die die Einbringung der Leuchtstoffe in hydrophobe Medien, wie beispielsweise das Epoxidharz einer LED, verbessert. Ein positiver Einfluss zeigt sich auch auf die Fließfähigkeit des Pulvers.

- Die Schichtdicken können im Bereich von wenigen Nanometer bis hin zu einem Mikrometer liegen. Bevorzugt ist eine Schichtdicke von mindestens zwei, bevorzugt drei bis fünf Moleküllagen. Dadurch ist eine abdeckende SiO₂-haltige Schicht sichergestellt. Die entstehende Schicht ist so wirksam, dass keine weitere Zusatzschicht benötigt wird.

Beispiele für diese Leuchtstoffe sind feuchtigkeitsempfindliche Leuchtstoffe mit hydrophiler Oberfläche für den Einsatz in LEDs, beispielsweise Chlorosilikat wie das an sich bekannte Chlorosilikat:Eu oder Chlorosilikat:Eu,Mn, wie aus DE 100 26 435 bekannt, oder Thiogallate wie aus DE 100 28 266 bekannt. Dieses kann durch

5 Feuchtigkeit und Temperatur bei der Verarbeitung geschädigt werden, vor allem durch die Diffusion von Feuchtigkeit ins Harz in Gegenwart von blauer Strahlung, wie sie als primäre Emission einer LED im Betrieb einer derartigen Vorrichtung häufig angewendet wird. Weiter führt die Einbringung der hydrophilen Leuchtstoffe in ein hydrophobes Harz zu Agglomeration und verstärkter Sedimentation.

10 Die Erfindung ist im Prinzip für viele andere Leuchtstoffe, wie Sulfide oder Granate, anwendbar. Außer für LED-Leuchtstoffe, wo ein besonderer Bedarf nach Stabilisierung besteht, ist die Erfindung beispielsweise auch für Leuchtstoffe für Hochdruckentladungslampen wie Hg-Hochdrucklampen anwendbar, die im Bereich 200 bis 490 nm emittieren. Typische Leuchtstoffe sind Vanadate wie Yttrium-Vanadat, die

15 sich mit der erfindungsgemäßen Beschichtung besser fluidisieren lassen. Ein weiteres Feld sind VUV-Leuchtstoffe, die mit einem Excimerentladungsgerät zusammenwirken, das im Bereich 150 bis 320 nm emittiert. Ein Beispiel dafür ist eine Xe-Excimerentladung, für das VUV-BAM verwendet wird. Oftmals sind hier hydrophobe Oberflächen für eine Beschlämmung oder Beschichtung auf Lösemittelbasis besonders

20 interessant.

Konkrete Beispiele für Leuchtstoffe, die sich zum Beschichten eignen, sind YAG:Ce, TbAG:Ce, Chlorosilikate und Thiogallate, insbesondere Mg-haltiges Thiogallat.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- 25 Figur 1 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes Licht dient;
- Figur 2 eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Figur 3 das Emissions- und Reflexionsspektrum eines unbeschichteten
- 30 Leuchtstoffs gemäß der vorliegenden Erfindung;

Figur 4 das Emissions-- und Reflexionsspektrum eines beschichteten Leuchtstoffs gemäß der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Ausführung der Erfindung

Für den Einsatz in einer weißen LED zusammen mit einem GaInN-Chip wird beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 1 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peak-Emissionswellenlänge von 460 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 14 mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung des Chips 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Methylether und Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente sind eine Mischung aus mehreren Pigmenten, darunter beschichtete Chlorosilikate.

In Figur 2 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiter-Bauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UV-emittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von 380 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten, die direkt im Gießharz der einzelnen LED sitzen ähnlich wie in Figur 1 beschrieben oder Schichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht sind. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus drei Leuchtstoffen, die im gelben, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe.

Bei den erfindungsgemäßen Leuchtstoffen handelt es sich beispielsweise um Chlorosilikate des Typs $\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ mit $0 \leq y \leq 0,06$, die durch eine

Beschichtung mit $\text{MeSiO}_{1,5}$ stabilisiert sind. Das Ergebnis ist eine wesentlich verbesserte Fluidisierung des beschichteten Leuchtstoffs. Ein Anhaften des Leuchtstoffs im Reaktor findet nicht mehr statt.

5 In Fig. 3 ist das Emissions- und Reflexionsspektrum eines unbehandelten Chlorosilikat-Leuchtstoffs gezeigt, unter Anregung bei 460 nm. Es handelt sich um $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$.

10 In Fig. 4 ist das Emissions- und Reflexionsspektrum des gleichen, aber behandelten Chlorosilikat-Leuchtstoffs gezeigt, unter Anregung bei 460 nm. Es handelt sich um $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$, das mit Methylsilanol beschichtet ist, also Methylkieselsäure $\text{MeSi}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Si}(\text{OH})_3-\text{CH}_3$. Konkret wurde SOG verwendet in einer Menge von 0,54 g SOG pro Gramm Leuchtstoff.

In Figur 5 ist die Partikelverteilung des unbehandelten Chlorosilikats (Fig. 5a) verglichen mit der Partikelverteilung des beschichteten Chlorosilikats (Fig. 5b). Das Maximum der Verteilung nimmt um etwa $3\text{ }\mu\text{m}$ zu.

Ansprüche

1. Beschichteter Leuchtstoff, bestehend aus einem von Körnern gebildetem Pulver eines Leuchtstoffs, wobei die Leuchtstoffkörner mit einem glasartigen Material beschichtet sind, dadurch gekennzeichnet, dass das glasartige Material Silikatglas ist.
- 5 2. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das glasartige Material Polymethylsilanol ist, insbesondere basierend auf Alkylkieselsäure, wobei die Alkylgruppen insbesondere bis zu sechs Kohlenstoffatome enthalten können.
- 10 3. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff ausgewählt ist aus der Gruppe Granate, Chlorosilikate, Thiogallate, Nitridosilikate und Aluminate.
4. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke zwischen 1 nm und 10 µm liegt.
- 15 5. Lichtemittierende Vorrichtung, mit wenigstens einer Strahlungsquelle, die im Bereich 150 bis 600 nm emittiert, und einer Leuchtstoffschicht, die das Licht der Lichtquelle zumindest teilweise in längerwellige Strahlung konvertiert, wobei die Leuchtstoffschicht durch Partikel gebildet ist, die beschichtet sind entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Leuchtstoffs, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - a) Einbringen von unbeschichtetem Leuchtstoffpulver und Organosilanol, insbesondere Alkylkieselsäure, in organische Lösungsmittel, insbesondere Ethanol;
 - b) Eindampfen der Lösung zum Abdampfen der leichtflüchtigen Anteile unter niedriger Temperatur T1 im Bereich 30 bis 55 °C;
 - 25 c) Abdestillieren der hochsiedenden Anteile bis verglaste Aggregate entstehen unter höherer Temperatur T2 im Bereich 55 bis 120 °C;

- d) Trocknen des Pulvers;
- e) Kondensation der Beschichtung zu Silikatglas bei noch höherer Temperatur T_3 im Bereich 250 bis 350 °C.

Zusammenfassung

Beschichteter Leuchtstoff, lichtemittierende Vorrichtung mit derartigem Leuchtstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Beschichteter Leuchtstoff, bestehend aus einem von Körnern gebildetem Pulver eines Leuchtstoffs, wobei die Leuchtstoffkörner mit einem glasartigen Material beschichtet sind, wobei das glasartige Material Silikatglas ist. Die Herstellung erfolgt bevorzugt durch Kondensation von Organosilanol.

Sig. Fig. 4b

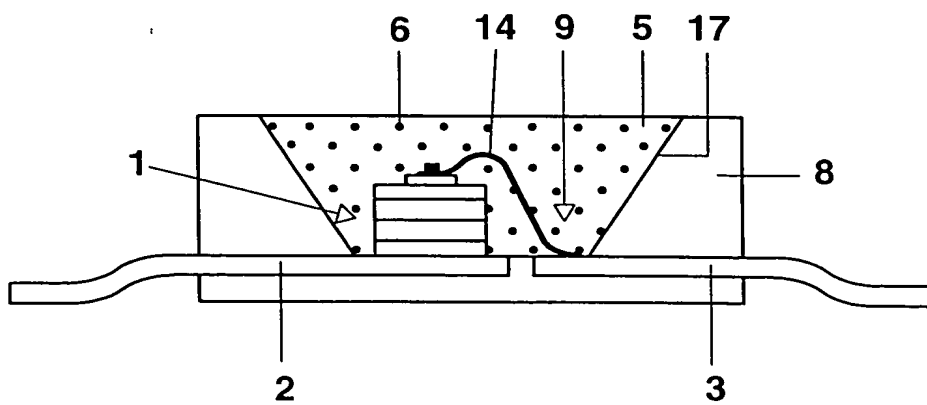


FIG. 1

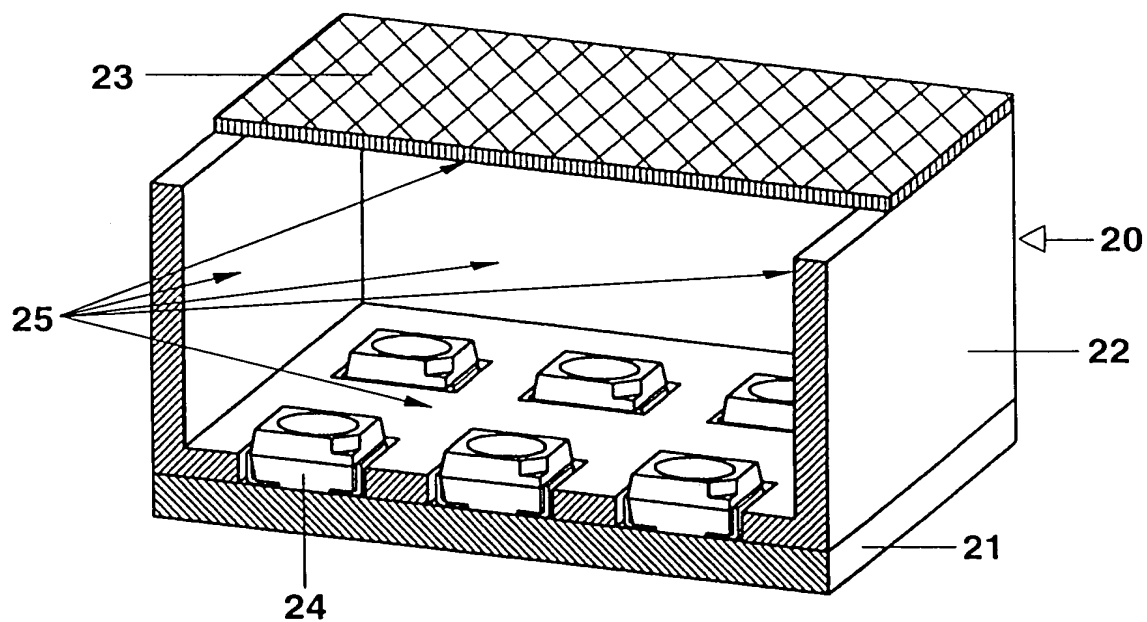


FIG. 2

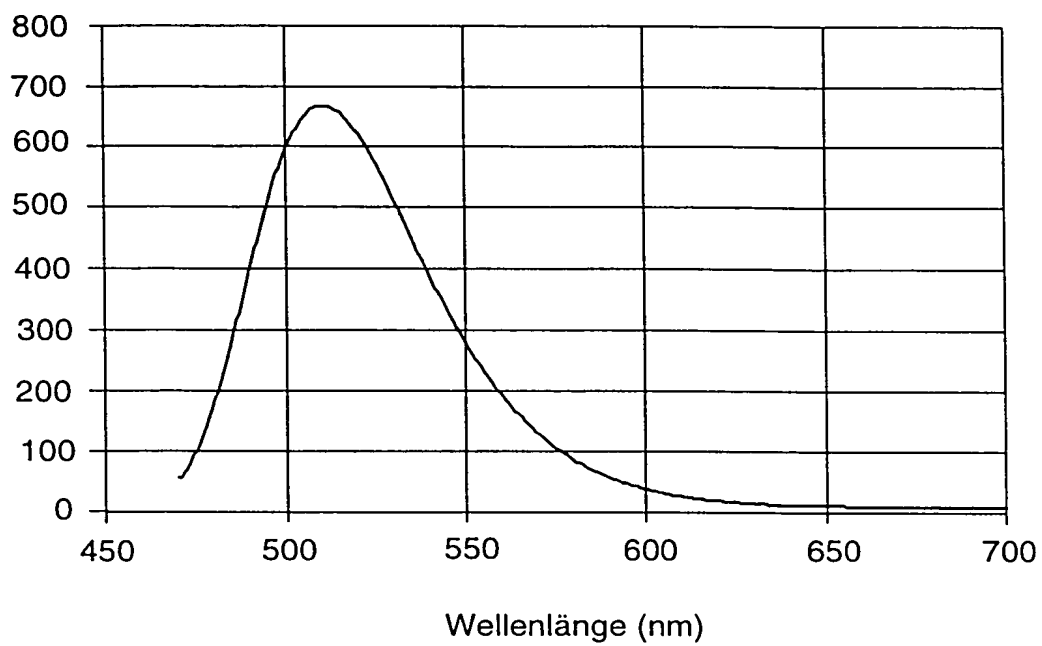


FIG. 3a

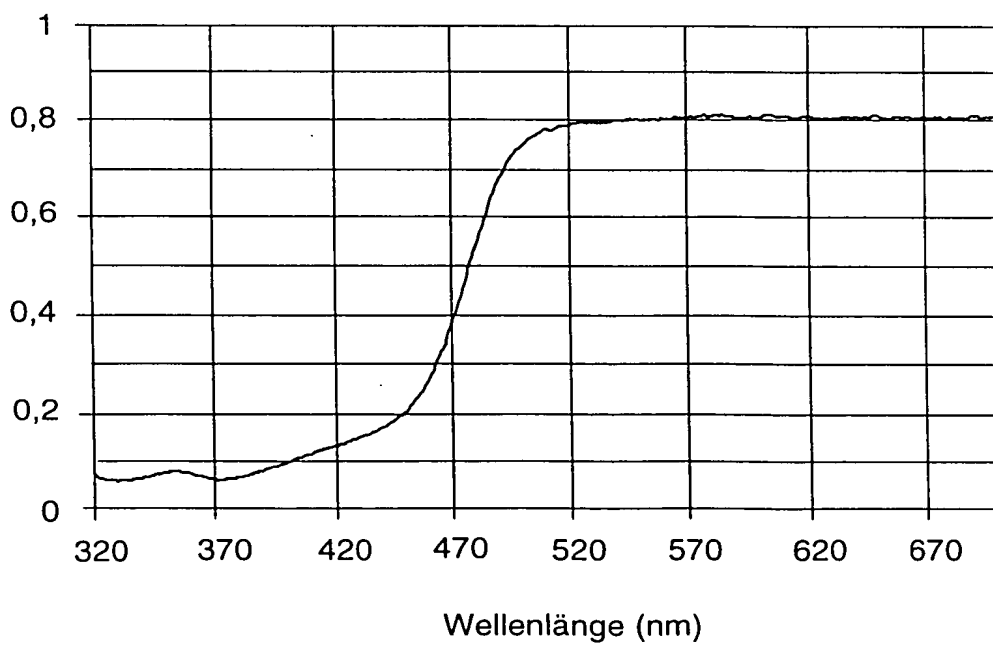
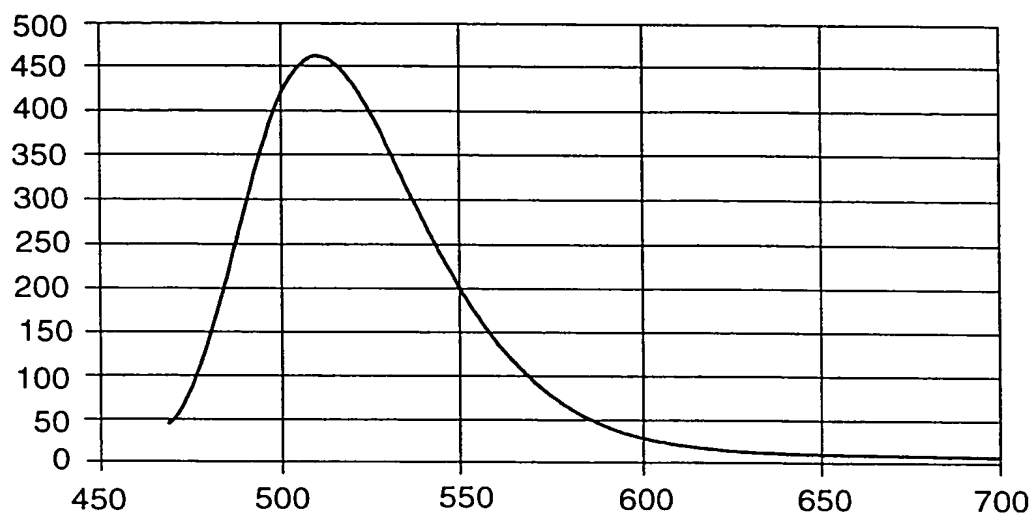
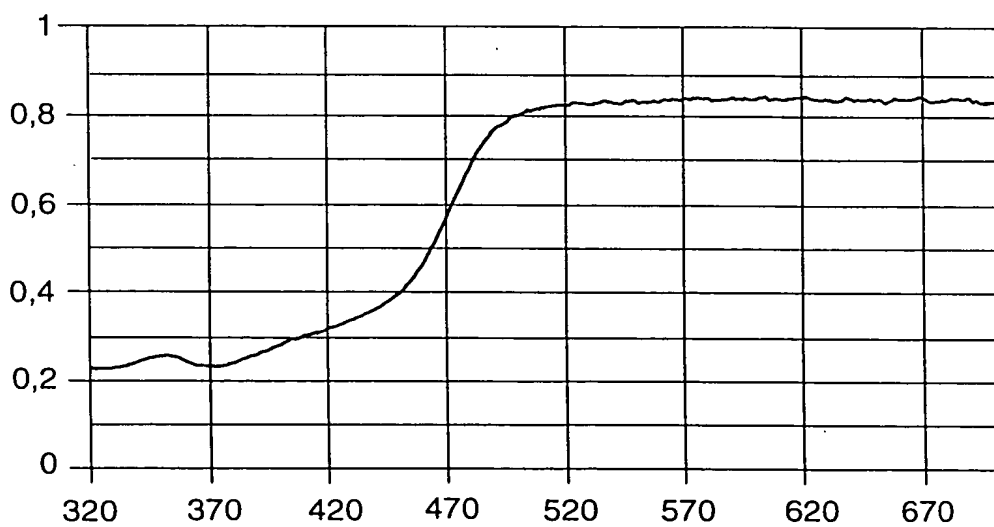


FIG. 3b



Wellenlänge (nm)

FIG. 4a



Wellenlänge (nm)

FIG. 4b

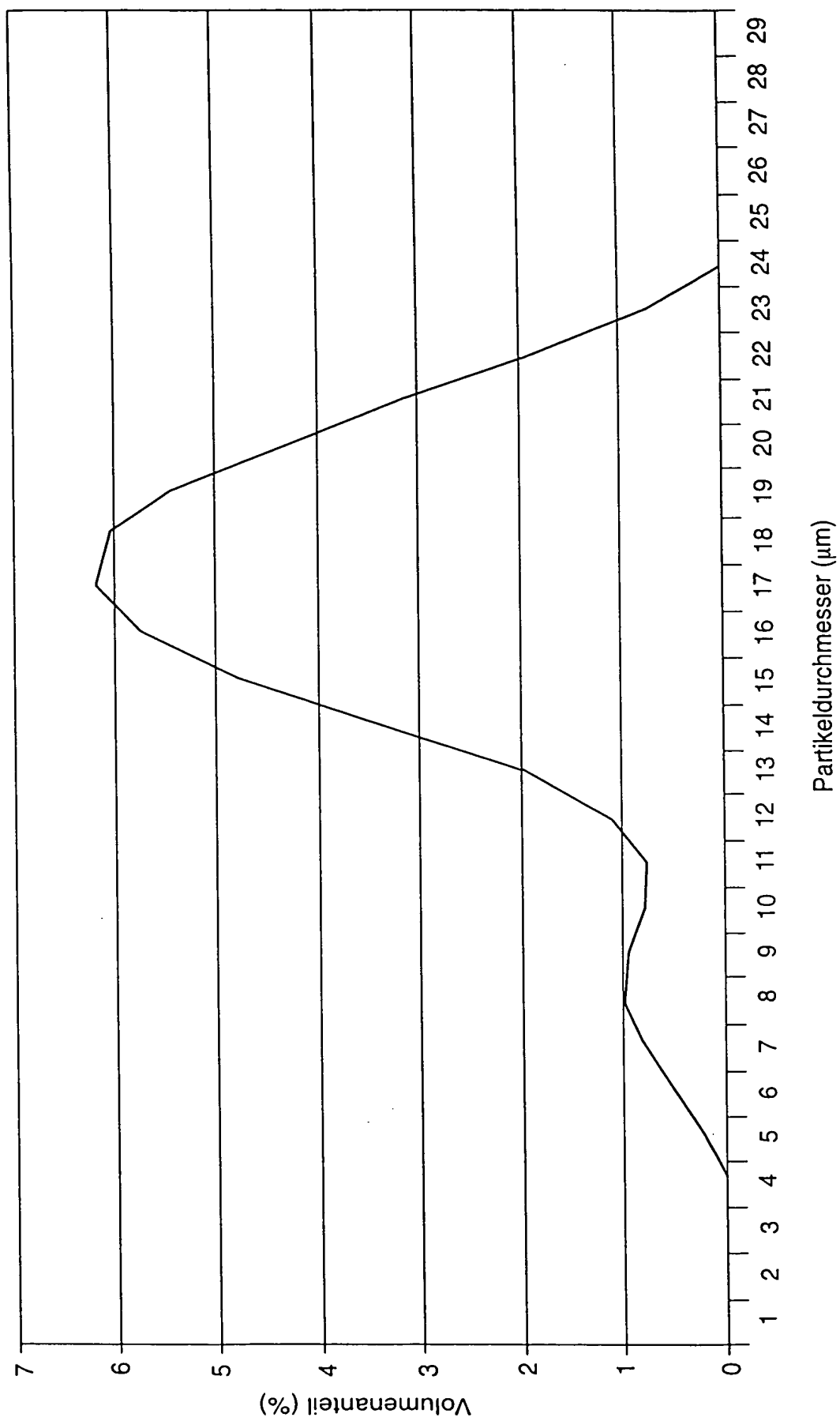
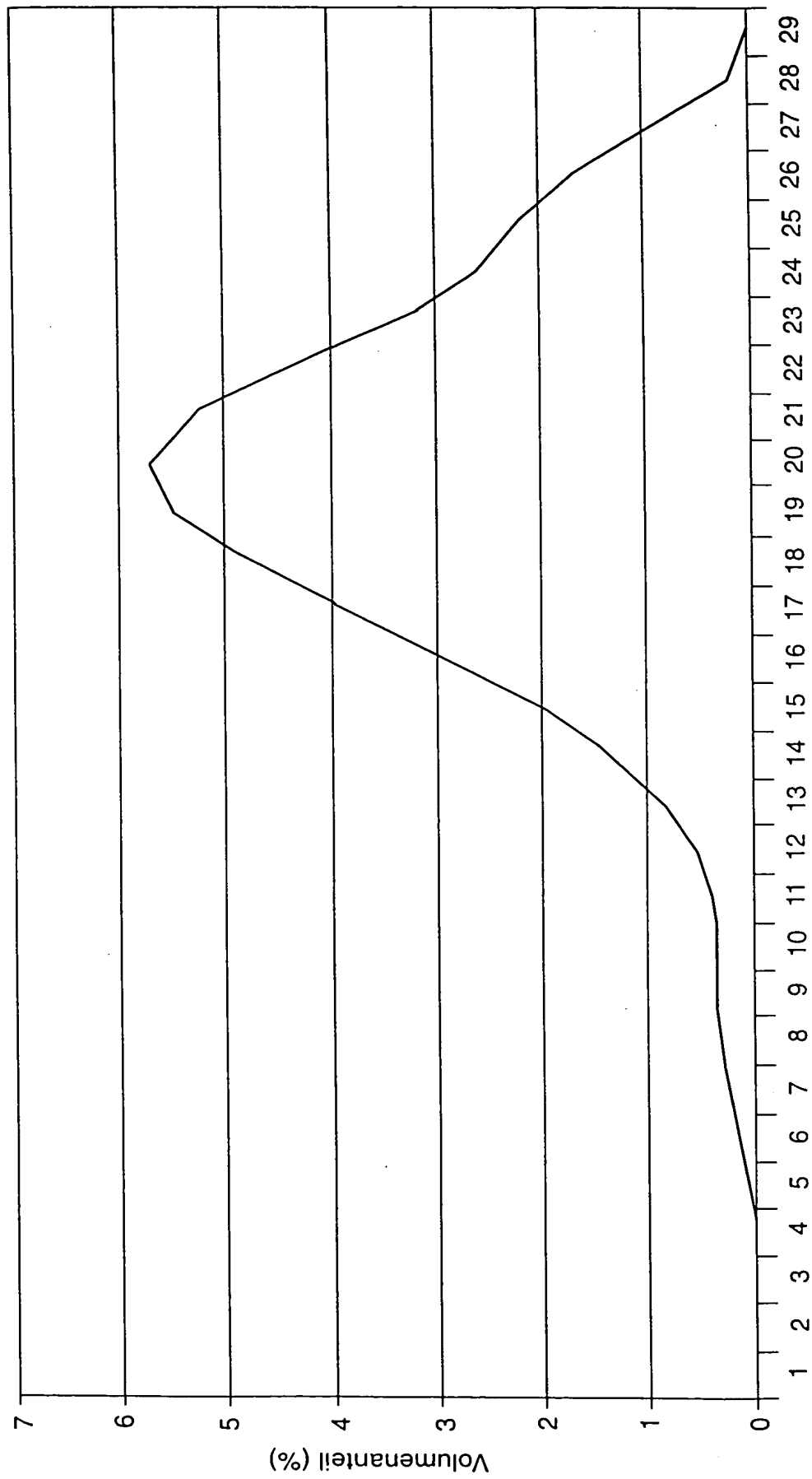


FIG. 5a



Partikeldurchmesser (μm)

FIG. 5b